

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPF are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by having consisted of a synthetic-resin particle I over which said synthetic-resin particle constructed the bridge partially beforehand at least in the calcium phosphate-synthetic-resin complex which comes to carry out pressurization heat-treatment of a calcium phosphate particle and the synthetic-resin particle, and a synthetic-resin particle II of non-cross-linking, and said synthetic-resin particles having joined on the particle front face.

[Claim 2] Calcium phosphate-synthetic-resin complex with which the content of said synthetic-resin particle II is characterized by being 0.2 - 50 % of the weight to the total quantity of said synthetic-resin particles I and II in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1.

[Claim 3] Calcium phosphate-synthetic-resin complex with which said synthetic-resin particle I and/or II are characterized by consisting of the acrylic resin or polystyrene resin of nonaqueous solubility in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by carrying out the temporary-quenching join of said calcium phosphate particle beforehand in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 3.

[Claim 5] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by the temporary-quenching join temperature of said calcium phosphate particle being 500-1300 degrees C in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 4.

[Claim 6] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by said calcium phosphate particle being a porosity particle in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 5.

[Claim 7] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by the mean particle diameter of said calcium phosphate particle being 0.001 - 10 mm in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 6.

[Claim 8] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by the mole ratios of the calcium/Lynn of said calcium phosphate particle being 1.4-2.0 in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 7.

[Claim 9] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by the weight ratios of a calcium phosphate particle / synthetic-resin particle being 1 / 9 - 8/2 in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 8.

[Claim 10] Calcium phosphate-synthetic-resin complex characterized by performing said pressurization heat-treatment in calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 9 in the ambient atmosphere which does not contain a vacuum or oxygen.

[Claim 11] In the approach of manufacturing calcium phosphate-synthetic-resin complex according to claim 1 to 10 (a) So that the process which carries out the temporary-quenching join of said calcium phosphate particle, and the (b) aforementioned synthetic-resin particles I and II may surround said calcium phosphate particle The approach characterized by having the process which fills up a die with said synthetic-resin particle and said calcium phosphate particle, and the process which carries out pressurization heat-treatment of the packing in said

die so that the (c) aforementioned synthetic-resin particles may join on a particle front face.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to stable calcium phosphate-synthetic-resin complex and its manufacture approach to moisture while having workability, the outstanding shock resistance, and outstanding biocompatibility.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although calcium phosphate is excellent in biocompatibility and is used as biomaterials, such as a dental implant, bone reinforcing materials, and dental cement, since it is the ceramics, it is inferior to toughness, and cannot be used for the part which needs shock resistance. Therefore, a dental implant, bone reinforcing materials, etc. are formed with the metallic material without body harmfulness, such as titanium and stainless steel. However, from a viewpoint of biocompatibility, since the direction of a calcium phosphate system compound is far excellent, to use hydroxyapatite also in a calcium phosphate system compound is desired.

[0003] Under such a situation, to compound-ize a calcium phosphate system compound with a glass ingredient, a metallic material, and synthetic resin is tried, and, partly, it is already put in practical use. However, when it compound-izes with a glass ingredient, there is a problem that glass is eluted with time in the living body.

[0004] The composite of a calcium phosphate system compound and a metallic material is obtained by laying a calcium phosphate system compound particle underground within the metal limit generally, or sintering the mixture of metal fine particles and calcium phosphate system compound fine particles. However, in the case of the former, there is a possibility that gap of a calcium phosphate system compound may arise in the living body. Moreover, in the case of the latter, the calcium phosphate system compound particle exposed on the surface of a compound sintered compact is dedropping and a cone.

[0005] The synthetic resin and the calcium phosphate particle which were fused are kneaded, and although the compound-ized attempt is also performed, there is a fault in which the synthetic-resin particle fused when a calcium phosphate particle tends to have collapsed at the time of kneading and fabrication of the complex was carried out tends to cover the front face of a calcium phosphate particle. Furthermore, there is also a problem that weld flash arises, at the time of cutting.

[0006] Then, this invention persons proposed that the calcium phosphate-synthetic-resin complex which the bridge formation particles of synthetic resin joined on the front face was obtained by carrying out pressurization heat-treatment of a calcium phosphate particle and the bridge formation particle of synthetic resin (application for patent No. 064032 [ 2001 to ]). Although this complex has workability, the outstanding shock resistance, and outstanding biocompatibility, it cannot say that the strength of association between particles is enough, but is swollen under existence of moisture, and tends to become weak.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is offering stable calcium phosphate-synthetic-resin complex and its manufacture approach to moisture while it cancels the fault of the above-mentioned technique and has workability, the outstanding shock resistance, and outstanding

biocompatibility.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-mentioned purpose, wholeheartedly, as a result of research, this invention persons have workability, the outstanding shock resistance, and outstanding biocompatibility, and hit on an idea of stable calcium phosphate-synthetic-resin complex being obtained to moisture to a header and this invention by joining synthetic-resin particles on a particle front face using the synthetic-resin particle II of non-cross-linking with the synthetic-resin particle I which constructed the bridge partially beforehand at least.

[0009] That is, the synthetic-resin particles which consist of a synthetic-resin particle I which the calcium phosphate-synthetic-resin complex of this invention came to carry out pressurization heat-treatment of a calcium phosphate particle and the synthetic-resin particle, and constructed the bridge partially beforehand at least, and a synthetic-resin particle II of non-cross-linking are characterized by having joined on the particle front face. While the synthetic-resin particle was not fused completely but the synthetic-resin particle I had maintained the configuration to some extent at least in this invention, it has joined on the particle front face. Since it has thermoplasticity and softens by pressurization heat-treatment, it is extended and the synthetic-resin particle II of non-cross-linking enters the opening between each particle. Therefore, the opening between each particle is filled up with the synthetic-resin particle II, and the synthetic-resin particle II functions as a binder.

[0010] Although the calcium phosphate particle is firmly held by the synthetic-resin particles I and II in the usual condition, at the time of cutting polish, the particle interface between synthetic-resin particles and the particle interface of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle separate. Therefore, a synthetic-resin particle fuses, the front face of a calcium phosphate particle is not covered, and it excels in workability extremely. Moreover, since each particle joins firmly by containing the synthetic-resin particle II, it swells and the calcium phosphate-synthetic-resin complex of this invention does not collapse, even if it excels in reinforcement and moisture exists.

[0011] As for the content of the synthetic-resin particle II of non-cross-linking, it is desirable that it is 0.2 - 50 % of the weight to the total quantity of the synthetic-resin particles I and II. As for the synthetic-resin particle I and/or II, it is desirable to consist of nonaqueous solubility acrylic resin or polystyrene resin, and especially consisting of polymethylmethacrylate is desirable.

[0012] As a calcium phosphate particle used for this invention, it is a porosity particle and what carried out the temporary-quenching join at 500-1300 degrees C beforehand is desirable. As for the mean particle diameter of a calcium phosphate particle, it is desirable that it is 0.001 - 10 mm, and, as for the mole ratio of a Ca/P ratio, it is desirable that it is 1.4-2.0.

[0013] As for the weight ratio of a calcium phosphate particle / synthetic-resin particle, in the complex of this invention, it is desirable that it is 1 / 9 - 8/2. As for pressurization heat-treatment, it is desirable to carry out in the ambient atmosphere (inert gas, such as N2 gas) which does not contain a vacuum or oxygen.

[0014] Moreover, the manufacture approach of the calcium phosphate-synthetic-resin complex of this invention is characterized by having the process which carries out the temporary-quenching join of the (a) calcium phosphate particle, the process which fills up a die with a synthetic-resin particle and a calcium phosphate particle so that (b) synthetic-resin particles I and II may surround a calcium phosphate particle, and the process which carries out pressurization heat-treatment of the packing in a die so that (c) synthetic-resin particles may join on a particle front face.

[0015] As shown in drawing 1, at the time of restoration, an opening exists, respectively between the calcium phosphate particle 100, the synthetic-resin particle 200 (I) which constructed the bridge partially beforehand at least, and the synthetic-resin particle 200 of non-cross-linking (II). If pressurization heat-treatment is carried out, since the synthetic-resin particle 200 (II) softened as shown in drawing 2 will be extended and the opening between the synthetic-resin particles 200 (I) and between the calcium phosphate particle 100 and the synthetic-resin particle 200 (I) will be filled, synthetic-resin particles serve as structure joined

on the particle front face.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The calcium phosphate-synthetic-resin complex and its manufacture approach of this invention are explained to a detail below.

[0017] [1] The synthetic-resin particle used for the calcium phosphate-synthetic-resin complex of synthetic-resin particle this invention consists of a synthetic-resin particle [ which constructed the bridge partially beforehand at least, and a synthetic-resin particle II of non-cross-linking. The synthetic-resin particles I and II serve as structure joined on the particle front face as drawing 2 by a synthetic-resin particle's deforming, and the thermoplastic synthetic-resin particle's II being especially extended by pressurization heat-treatment, and filling the opening between each particle by it.

[0018] As for the content of the synthetic-resin particle II, it is desirable that it is 0.2 - 50 % of the weight to the total quantity of the synthetic-resin particles I and II. If the content of the synthetic-resin particle II is less than 0.2 % of the weight, complex cannot acquire sufficient stability to moisture. Moreover, when the content of the synthetic-resin particle II is 50-% of the weight \*\*, the workability of complex falls.

[0019] If the above-mentioned conditions are fulfilled and there is no body harmfulness as a synthetic-resin particle used for this invention, there is no limitation and a well-known ingredient can be used. A synthetic-resin particle consists of nonaqueous solubility acrylic resin, polystyrene resin, etc. preferably, and consists of polymethylmethacrylate preferably especially. The synthetic-resin particles I and II may use the same ingredient, and may use a different ingredient.

[0020] As for the mean particle diameter of a synthetic-resin particle, it is desirable that it is 0.05-500 micrometers, and it is more desirable that it is 0.1-100 micrometers. Moreover, as for the mean particle diameter of a synthetic-resin particle, what is smaller than the mean particle diameter of a calcium phosphate particle is desirable.

[0021] [2] As for the mole ratio of the calcium/Lynn of the calcium phosphate particle used for calcium phosphate particle this invention, it is preferably [ being referred to as 1.4-2.0 ], and specifically desirable apatites, such as hydroxyapatite and a fluorine apatite, tricalcium phosphate, phosphoric-acid 4 calcium, or to use two or more sorts of mixed fine particles etc. among these.

[0022] Although a calcium phosphate particle may be a porosity particle or you may be a nonvesicular particle, it is the former preferably. As for porosity, in the case of a porosity particle, it is desirable that it is 20 - 70% pore — size — although it is various, it is desirable to have a 10-2000-micrometer diameter.

[0023] Moreover, as for the calcium phosphate particle used for this invention, it is desirable to carry out a temporary-quenching join beforehand before pressurization heat-treatment. The temporary-quenching join temperature in that case has desirable 500-1300 degrees C, and is more desirable. [ of 700-1200 degrees C ] When temporary-quenching join temperature was lower than 500 degrees C, a calcium phosphate particle becomes easy to collapse and a porous calcium phosphate particle is used during pressurization heat-treatment, it deforms by pressurization, pore is crushed and porosity is lost. If temporary-quenching join temperature is higher than 1300 degrees C, since decomposition or degradation of a calcium phosphate system compound will take place, it is not desirable.

[0024] As for temporary-quenching join time amount (time amount held to the above-mentioned temporary-quenching join temperature), considering as 1 - 10 hours is desirable. The temporary-quenching join effectiveness is not acquired as temporary-quenching join time amount is less than 1 hour, but since change is not looked at by effectiveness even if it processes exceeding 10 hours, it becomes cost quantity. More desirable temporary-quenching join time amount is 2 - 5 hours. Moreover, although especially the ambient atmosphere of a temporary-quenching join is not limited, in order to prevent disassembly of a calcium phosphate system compound, it is desirable to carry out in atmospheric air.

[0025] As for a calcium phosphate particle, it is desirable to carry out grain refining so that mean particle diameter may serve as 0.001 - 10 mm. The mean particle diameter of a calcium

phosphate particle is 0.01-6.0mm more preferably. Since a calcium phosphate particle drop comes to be easy with 10 mm super-\*\*\*\*\* from calcium phosphate-synthetic-resin complex, the mean particle diameter of a calcium phosphate particle is not desirable. Moreover, dispersibility turns up that it is easy to condense to be under 0.001 mm, and cost becomes high.

[0026] [3] Pressurization heat-treatment (1) The pressurization heating method is used for manufacturing calcium phosphate-synthetic-resin complex in pressurization heating apparatus this invention. The pressurization heating method is the approach of heating, while filling up with and pressurizing a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle between the molds of a pair linked to a heat source. As for pressurization heating, it is desirable to carry out in the ambient atmosphere (inert gas replacement) with which a vacuum or oxygen was removed and the inert gas of helium, Ar, and N<sub>2</sub> grade was filled.

[0027] The equipment which performs a vacuum or inert-gas-replacement pressurization heat-treatment is explained with reference to drawing 3 - drawing 5. The pressurization heating apparatus 1 shown in drawing 3 has the punch 4a and 4b which pressurizes the mixture 3 of the calcium phosphate particle with which went up and down the inside of the vacuum chamber 6 in which the vacuum pump 7 was formed, the die 2 arranged in it, and a die 2, and it filled up in the die 2, and a synthetic-resin particle, and the rams 5a and 5b which drive each punch 4a and 4b in a list. In the die 2, the thermocouple (not shown) for measuring processing temperature is formed. Moreover, the gas inlet and the chemical cylinder are formed in the gas cylinder 11.

[0028] It connects with a power source 8 through an electric supply terminal (not shown), and each rams 5a and 5b heat Punch 4a and 4b while they are driven with the pressurization drive 9 and pressurize the mixture 3 of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle. It connects with the pressurization drive 9, the power source 8, the vacuum pump 7, and the thermocouple, and a control section 10 controls the sintering pressure in a die 2 and sintering temperature, the degree of vacuum in the vacuum chamber 6, etc.

[0029] As shown in drawing 4, a die 2 has cyclic structure and a cross section has mold cavity 2a, such as circular, an ellipse, and a rectangle. Each punch 4a and 4b has a cross section slightly smaller than mold cavity 2a so that the inside of mold cavity 2a of a die 2 may be moved up and down. Each punch 4a and 4b is being fixed to Rams 5a and 5b.

[0030] (2) The calcium phosphate-synthetic-resin complex of this invention has structure joined on the particle front face as the calcium phosphate particle 100 surrounded in the synthetic-resin particle 200 (I) and 200 (II) as shown in restoration drawing 2 of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle. In order to obtain such calcium phosphate-synthetic-resin complex, it must be made for the synthetic-resin particle 200 (I) and 200 (II) to have to enclose the perimeter of the calcium phosphate particle 100 in the phase which fills up a die with a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle, as shown in drawing 1.

[0031] After mixing a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle, mold cavity 2a of a die 2 is filled up. As for the weight ratio of a calcium phosphate particle / synthetic-resin particle, at this time, 1 / 9 - 8/2 are desirable, 8 / 2 super-\*\*, and the perimeter of a calcium phosphate particle are not filled with a synthetic-resin particle for a weight ratio, but a calcium phosphate particle drop comes to be easy. On the other hand, when it is less than 1/9, the rate of calcium phosphate is too low, and since biocompatibility falls, it is not desirable.

[0032] (3) Seal the vacuum chamber 6, deaerate with a vacuum pump 7, and maintain at the degree of vacuum of 10-2 Torr extent, after filling up mold cavity 2a of a die 2 with the mixture 3 of a pressurization heat-treatment calcium phosphate particle and synthetic-resin particle I-II, as shown in drawing 5. Inert gas, such as N<sub>2</sub> gas, and helium, Ar, may permute after that. The oxidative degradation of synthetic resin can be prevented by changing into a deoxidation (low concentration) condition by this processing.

[0033] The pressurization drive 9 operates by the control section 10, it moves in the direction which at least one side of Rams 5a and 5b approaches mutually, and the punch 4a and 4b fixed to these pressurizes the mixture 3 of a calcium phosphate particle and synthetic-resin particle I-II. As for the welding pressure by Punch 4a and 4b, it is desirable to be referred to as 0.5 - 50 MPa, and it is more desirable to be referred to as 1.0 - 20 MPa. If welding pressure is smaller

than 0.5 MPa, joining [ of synthetic-resin particles ] will become inadequate and a particle will drop come to be easy from complex. Moreover, even if it makes it larger than 50 MPa, improvement in gestalt holdout corresponding to it is not obtained, but the problem of a calcium-phosphate particle collapsing on the contrary only arises.

[0034] Subsequently, by heating Punch 4a and 4b according to a power source 8, a calcium phosphate particle and synthetic-resin particle I-II are heated under pressurization, and as shown in drawing 2, the synthetic-resin particles I and II join them on a particle front face. [0035] Heating of the mixture 3 of a calcium phosphate particle and synthetic-resin particle I-II is good to carry out according to the temperature up program set up beforehand. In that case, the thermocouple (not shown) formed in the die 2 detects the temperature of mixture 3, and the output of a thermocouple is inputted into a control section 10. A control section 10 creates the signal for carrying out a temperature up as a temperature up program based on the inputted temperature data, and outputs it to a power source 8. A power source 8 supplies a suitable electrical potential difference to Rams 5a and 5b according to the instruction from a control section 10.

[0036] As for whenever [ stoving temperature ], it is desirable that it is 130-300 degrees C, and it is more desirable that it is 150-250 degrees C. If whenever [ stoving temperature ] is less than 130 degrees C, sticking [ of synthetic-resin particles ] will become inadequate and a particle will drop come to be easy from complex. Moreover, since 300-degree-C super-\*\*\* and a synthetic-resin particle cannot maintain particle shape, but whenever [ stoving temperature ] may fuse and may unify, it is not desirable.

[0037] As for heating time (time amount held to whenever [ stoving temperature ]), it is desirable to consider as for 1 - 30 minutes. Since improvement in the adhesion force will not arise even if adhesion of synthetic-resin particles makes it longer than 30 minutes insufficiently if heating time is shorter than 1 minute, it is not desirable. More desirable heating time is for 3 - 10 minutes.

[0038] The calcium phosphate-synthetic-resin complex after pressurization heat-treatment termination is cooled radiationally to a room temperature, and is picked out from a die. When calcium phosphate is not exposed enough on the surface of complex, grinding of the front face may be carried out.

[0039]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these.

[0040] The porosity calcium phosphate particle (particle size 0.2 - 0.3 mm, Ca/P ratio 1.67) of 1,500 g which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 11200 degrees C of examples, the bridge formation acrylic fine particles (the mean particle diameter of 15 micrometers, KEMISUNO MX-1500H, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 1.470 g, and the non-constructing bridge acrylic fine particles (the mean particle diameter of 1.5 micrometers, KEMISUNO MP-1400, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 30 mg were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0041] Next, from the upper and lower sides, 10 MPa was pressurized, and it heated, and held for 5 minutes at 240 degrees C. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0042] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x6.7 mm has been fabricated. As a result of deleting the front face of this complex 0.2 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 27.5 MPa. Furthermore, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was 21.5 MPa.

[0043] The porosity calcium phosphate particle (mean-particle-diameter 0.01 mm, Ca/P ratio 1.50) of 2,000 g which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 2700 degrees C of examples, the bridge formation acrylic fine particles (the mean particle

diameter of 15 micrometers, KEMISUNO MX-1500H, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 900 mg, and the non-constructing bridge acrylic fine particles (the mean particle diameter of 0.40 micrometers, KEMISUNO MP-1000, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 100 mg were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0044] Next, from the upper and lower sides, 10 MPa was pressurized, and it heated, and held for 5 minutes at 240 degrees C. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0045] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x6.0 mm has been fabricated. As a result of deleting the front face of this complex 0.1 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 22.2 MPa. Furthermore, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was 15.6 MPa.

[0046] The porosity calcium phosphate particle (grain size 0.2 - 0.6 mm, Ca/P ratio 2.0) of 200 mg which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 31100 degrees C of examples, the bridge formation acrylic fine particles (the mean particle diameter of 1.5 micrometers, KEMISUNO MX-150, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 900 mg, and the non-constructing bridge acrylic fine particles (the mean particle diameter of 1.5 micrometers, KEMISUNO MP-1400, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 900 mg were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0047] Next, from the upper and lower sides, 20 MPa was pressurized, and it heated, and held for 30 minutes at 150 degrees C. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0048] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x6.5 mm has been fabricated. As a result of deleting the front face of this complex 0.2 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 23.8 MPa. Furthermore, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was 23.5 MPa.

[0049] The porosity calcium phosphate particle (grain size 1.0 - 3.0 mm, Ca/P ratio 1.67) of 1,500 g which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 41000 degrees C of examples, the bridge formation acrylic fine particles (the mean particle diameter of 90 micrometers, KEMISUNO MR-90G, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 1,497 g, and 3mg non-constructing bridge acrylic fine particles (the mean particle diameter of 1.5 micrometers, KEMISUNO MP-1400, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0050] Next, from the upper and lower sides, 5MPa(s) were pressurized, and it heated, and held for 10 minutes at 240 degrees C. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0051] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x7.3 mm has been fabricated. As a result of deleting the front face of this complex 0.2 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 26.3 MPa. Furthermore, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was 18.6 MPa.

[0052] The 2.40g porosity calcium phosphate particle (grain size 0.2 - 0.6 mm, Ca/P ratio 1.67) which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 51200 degrees C of examples, 0.48g bridge formation acrylic fine particles (the mean particle diameter of 3



micrometers, KEMISUNO MX-300, and Soken Chemical & Engineering, Inc.), and the non-constructing bridge acrylic fine particles (the mean particle diameter of 1.5 micrometers, KEMISUNO MP-1400, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 0.12 g were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0053] Next, from the upper and lower sides, 1 MPa was pressurized, and it heated, and held for 20 minutes at 240 degrees C. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0054] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x5.8 mm has been fabricated. As a result of deleting the front face of this complex 0.1 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 28.2 MPa. Furthermore, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was 19.7 MPa.

[0055] The porosity calcium phosphate particle (grain size 0.2 - 0.6 mm, Ca/P ratio 1.67) of 1.50 g which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 61200 degrees C of examples, the bridge formation acrylic fine particles (the mean particle diameter of 90 micrometers, KEMISUNO MR-90G, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 1.20 g, and the non-constructing bridge acrylic fine particles (the mean particle diameter of 1.5 micrometers, KEMISUNO MP-1400, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 0.30 g were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0056] Next, using pressurization heating apparatus, 10 MPa was pressurized, it heated from the upper and lower sides, and 240 degrees C was held for 5 minutes. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0057] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x6.9 mm has been fabricated. As a result of deleting this complex front face 0.3 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 59.9 MPa. Furthermore, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was 38.5 MPa.

[0058] The porosity calcium phosphate particle (grain size 0.2 - 0.6 mm, Ca/P ratio 1.67) of 1.50 g which carried out the temporary-quenching join at the atmospheric-air furnace of 11200 degrees C of examples of a comparison, and the bridge formation acrylic fine particles (the mean particle diameter of 90 micrometers, KEMISUNO MR-90G, and Soken Chemical & Engineering, Inc.) of 1.50 g were mixed, and the die (inner 12x22 mm) of pressurization heating apparatus was filled up.

[0059] Next, using pressurization heating apparatus, 10 MPa was pressurized, it heated from the upper and lower sides, and 240 degrees C was held for 5 minutes. It cooled after that and pressurization was wide opened at the room temperature.

[0060] Thereby, the calcium phosphate-synthetic-resin complex of 12.0x22.0x7.1 mm has been fabricated. As a result of deleting this complex front face 0.3 mm using a milling cutter and observing a front face with an optical microscope and a scanning electron microscope, it had exposed to the front face good, without covering calcium phosphate with acrylic resin. Moreover, the tripartite flexural strength of calcium phosphate-synthetic-resin complex was 55.1 MPa. However, the tripartite flexural strength of the calcium phosphate-synthetic-resin complex which measured this complex after being immersed into a physiological saline for seven days was below 2.0 MPa.

[0061]

[Effect of the Invention] The calcium phosphate-synthetic-resin complex of this invention has structure which synthetic-resin particles joined on the particle front face as above. Therefore, in the usual condition, although the calcium phosphate particle is firmly held by the synthetic-resin

particle, at the time of cutting polish, the particle interface between synthetic-resin particles and the particle interface of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle separate.

Therefore, a synthetic-resin particle fuses, there is no problem of covering the front face of a calcium phosphate particle, and it excels in workability extremely. Moreover, since the synthetic-resin particle II of non-cross-linking is filled up with the opening between particles and functions as a binder, it can consider as the calcium phosphate-synthetic-resin complex excellent in the stability over moisture.

[0062] The calcium phosphate-synthetic-resin complex of this invention which has this structure is suitable for the application of a dental implant, bone reinforcing materials, etc.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The mixture of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle is the expanded sectional view showing the condition (before pressurization heat-treatment) that the die was filled up.

[Drawing 2] It is the expanded sectional view showing the calcium phosphate-synthetic-resin complex which comes to carry out pressurization heat-treatment of the mixture of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle.

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing the configuration of the vacuum pressurization heating apparatus for enforcing the approach of this invention.

[Drawing 4] It is the exploded view showing the shaping part of the vacuum pressurization heating apparatus of drawing 3.

[Drawing 5] It is drawing of longitudinal section showing the condition of having been filled up with the mixture of a calcium phosphate particle and a synthetic-resin particle in the die of the vacuum pressurization heating apparatus of drawing 4.

[Description of Notations]

1 ... Pressurization heating apparatus

2 ... Die

2a ... Mold cavity

3 ... Mixture of a calcium phosphate particle and synthetic-resin particle I-II

4a ... (above) Punch

4b ... (below) Punch

5a, 5b ... Ram

6 ... Vacuum chamber

7 ... Vacuum pump

8 ... Power source

9 ... Pressurization drive

10 ... Control section

11 ... Gas cylinder

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

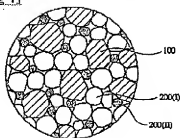
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

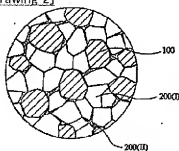
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

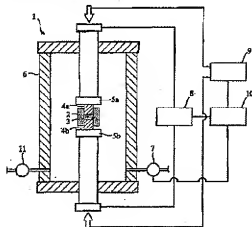
[Drawing 1]



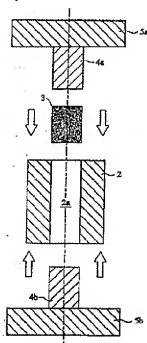
[Drawing 2]



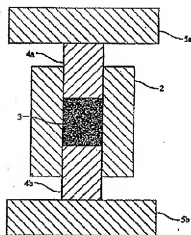
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19)日本特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-135583

(P 2003-135583A)

(43)公開日 平成15年5月13日(2003.5.13)

(51)Int.Cl.	通称記号	F I	テマコード (参考)
A51L 27/00		A51L 27/00	F 4C059
A51C 8/00		A51C 8/00	Z 4C081
A51F 2/28		A51F 2/28	4C083
A51K 6/08		A51K 6/08	H 4C097

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-343489(P2001-343489)

(22)出願日 平成13年11月8日(2001.11.8)

(71)出願人 000090527  
ベントックス株式会社  
東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72)発明者 平出 恒男  
東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光  
学工業株式会社内

(72)発明者 久保田 幸雄  
東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光  
学工業株式会社内

(74)代理人 100080012  
弁理士 高石 肇馬

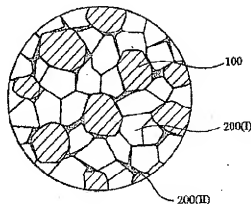
最終頁に続く

(54)【発明の名称】リン酸カルシウム-合成樹脂複合体及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加熱加圧処理してなり、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなる合成樹脂粒子同士が、粒子表面で接合していることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加压加熱処理してなるリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなり、前記合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合していることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項2】 請求項1に記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子IIの含有量が前記合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子I及び/又はIIが、非水溶性のアクリル系樹脂又はポリステレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が予め仮焼結されていることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項5】 請求項4に記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の仮焼結温度が500～1300℃であることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が多孔質粒子であることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の平均粒径が0.001～10 $\mu$ mであることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子のカルシウム/リンのモル比が1.4～2.0であることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、リン酸カルシウム粒子/合成樹脂粒子の重量比が1/9～8/2であることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記加压加熱処理を真空又は酸素を含まない雰囲気中で行ったことを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を製造する方法において、(a)前記リン酸カルシウム粒子を仮焼結する工程と、(b)

前記合成樹脂粒子I及びIIが前記リン酸カルシウム粒子を包囲するように、前記合成樹脂粒子と前記リン酸カルシウム粒子とを成形型に充填する工程と、(c)前記合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合するように、前記成形型内の充填物を加压加熱処理する工程とを有することを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】リン酸カルシウムは生体適合性に優れ、人工歯根、骨補強材、歯科用セメント等の生体材料として利用されているが、セラミックスであるため靱性に劣り、耐衝撃性を必要とする部位には使用できない。そのため人工歯根、骨補強材等はチタンやステンレススチール等、人体有害性のない金属材料により形成されている。しかしながら、生体適合性の観点からはリン酸カルシウム系化合物の方がはるかに優れているため、リン酸カルシウム系化合物、なかでもハイドロキシアパタイトを使用することが望まれている。

【0003】このような事情下で、リン酸カルシウム系化合物をガラス材料、金属材料、合成樹脂と複合化することが試みられており、既に一部では実用化されている。ところがガラス材料と複合化した場合、ガラスが生体内で経時的に溶出するという問題がある。

【0004】リン酸カルシウム系化合物と金属材料との複合材は、一般に金属枠内にリン酸カルシウム系化合物粒子を埋設するか、金属粉末とリン酸カルシウム系化合物粉末との混合物を焼結することにより得られる。しかしながら前者の場合、生体内でリン酸カルシウム系化合物のズレが生じる恐れがある。また後者の場合、複合焼結体の表面に露出しているリン酸カルシウム系化合物粒子が脱落しやすい。

【0005】溶融した合成樹脂とリン酸カルシウム粒子とを混練し、複合化する試みも行われているが、混練時にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすく、また複合体を成形加工する際に溶融した合成樹脂粒子が、リン酸カルシウム粒子の表面を覆いやすい欠点がある。さらに切削加工時にバリが生じるといった問題もある。

【0006】そこで本発明者らは、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂の架橋粒子とを加压加熱処理することにより、合成樹脂の架橋粒子同士が表面で接合したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が得られることを提案した(特開2001-064032号)。この複合体は優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有しているが、粒子間の結合の強さが十分とはいえず、水分の存在下で膨潤し、脆く

なりやすい。

【0007】従って本発明の目的は、上記技術の欠点を解消し、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供することである。

【0008】

課題を解決するための手段 上記目的を達成し研究の結果、本発明者は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子Iとともに非架橋性の合成樹脂粒子IIを用い、合成樹脂粒子同士を粒子表面で接合させることにより、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有し、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0009】すなわち、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加圧加熱処理してなり、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなる合成樹脂粒子同士が、粒子表面で接合していることを特徴とする。本発明において合成樹脂粒子は完全に溶解せず、少なくとも合成樹脂粒子Iがある程度形状を保ったまま粒子表面で接合している。非架橋性の合成樹脂粒子IIは熱可塑性性を有し、加圧加熱処理によって軟化するため、伸展されて各粒子間の空隙に入り込む。よって各粒子間の空隙は合成樹脂粒子IIで充填され、合成樹脂粒子IIがバインダーとして機能する。

【0010】リン酸カルシウム粒子は、通常の状態では合成樹脂粒子I及びIIによって強固に保持されているが、切削研削時には合成樹脂粒子相互の粒子界面、及びリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との粒子界面が剥がれる。従って合成樹脂粒子が溶融してリン酸カルシウム粒子の表面を覆ってしまうことがなく、極めて加工性に優れている。また合成樹脂粒子IIを含有することにより各粒子が強固に接合するので、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は強度に優れ、水分が存在しても膨脹して崩壊することはない。

【0011】非架橋性の合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2~50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子I及びIIはIIは非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなるのが好ましく、ポリメチルメタクリレートからなるのが特に好ましい。

【0012】本発明に使用するリン酸カルシウム粒子としては、多孔質粒子であって、予め500~1300℃で仮焼結したものが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001~10  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、カルシウム/リン比のモル比は1.4~2.0であるのが好ましい。

【0013】本発明の複合体において、リン酸カルシウム粒子/合成樹脂粒子の重量比は1/9~8/2であるのが好ましい。加圧加熱処理は真空又は酸素を含まない

(N<sub>2</sub>ガス等の不活性ガス)雰囲気中で行うのが好ましい。

【0014】また本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の製造方法は、(a)リン酸カルシウム粒子を仮焼結する工程と、(b)合成樹脂粒子I及びIIがリン酸カルシウム粒子を包囲するように、合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子とを成形型に充填する工程と、(c)合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合するように、成形型内の充填物を加圧加熱処理する工程とを有することを特徴とする。

【0015】図1に示すように、充填時にはリン酸カルシウム粒子100、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子200(I)及び非架橋性の合成樹脂粒子200(II)の間にそれぞれ空隙が存在する。加圧加熱処理すると、図2に示すように軟化した合成樹脂粒子200(II)が伸展されて、合成樹脂粒子200(I)同士の間、及びリン酸カルシウム粒子100と合成樹脂粒子200(II)間の空隙を埋めるので、合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合した構造となる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体及びその製造方法について、以下詳細に説明する。

【0017】[1] 合成樹脂粒子

本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体に使用する合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなる。加圧加熱処理によって合成樹脂粒子が変形し、特に熱可塑性の合成樹脂粒子IIが伸展されて各粒子間の空隙を満たすことにより、図2の通り合成樹脂粒子I及びIIが粒子表面で接合した構造となる。

【0018】合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2~50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子IIの含有量が0.2重量%未満だと、複合体は水分に対し十分な安定性を得ることができない。また合成樹脂粒子IIの含有量が50重量%の場合は、複合体の加工性が低下する。

【0019】本発明に用いる合成樹脂粒子としては、上記の条件を満たし、かつ人体会害性のないものであれば限定なく、公知の材料を使用できる。合成樹脂粒子は好ましくは非水溶性アクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂等からなり、特に好ましくはポリメチルメタクリレートからなる。合成樹脂粒子I及びIIは同じ材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。

【0020】合成樹脂粒子の平均粒径は0.05~500  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、0.1~100  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。また合成樹脂粒子の平均粒径は、リン酸カルシウム粒子の平均粒径よりも小さいのが好ましい。

【0021】[2] リン酸カルシウム粒子

本発明に用いるリン酸カルシウム粒子のカルシウム/リ



ンのモル比は1.4~2.0とするのが好ましく、具体的にはハイドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のアパタイト類、リン酸カルシウム、リン酸四カルシウム、又はこれらのうち2種以上の混合粉体等を使用するのが好ましい。

【0022】リン酸カルシウム粒子は多孔質粒子であっても非多孔質粒子であってもよいが、好ましくは前者である。多孔質粒子の場合、気孔率は20~70%であるのが好ましい。粗粒は大小様々であるが、10~2000 $\mu$ mの径を有するのが好ましい。

【0023】また本発明に使用するリン酸カルシウム粒子は、加圧加熱処理前に予め仮焼結するのが好ましい。その場合の仮焼結温度は500~1300℃が好ましく、700~1200℃がより好ましい。仮焼結温度が500℃より低いと、加圧加熱処理中にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすくなり、多孔質のリン酸カルシウム粒子を用いた場合には、加圧により変形し、気孔がつぶれて多孔性が失われる。仮焼結温度が1300℃より高いと、リン酸カルシウム系化合物の分解又は劣化が起こるので好ましくない。

【0024】仮焼結時間(上記仮焼結温度に保持する時間)は、1~10時間とするのが好ましい。仮焼結時間が1時間未満であると仮焼結効果が得られず、10時間を超えて処理しても効果に変化が見られないのでコスト高となる。より好ましい仮焼結時間は2~5時間である。また仮焼結の雰囲気は特に限定されないが、リン酸カルシウム系化合物の分解を防止するため、大気中で行うのが好ましい。

【0025】リン酸カルシウム粒子は、平均粒径が0.001~10 mmとなるように粒度調整するのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は、より好ましくは0.01~6.0 $\mu$ mである。リン酸カルシウム粒子の平均粒径が10 mmを超えると、リン酸カルシウム-合成樹脂複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなるので好ましくない。また0.001 mm未満であると、凝集しやすく分散性が悪くなる上にコストが高くなる。

【0026】(3) 加圧加熱処理  
(1) 加圧加熱装置  
本発明ではリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を製造するために加圧加熱法を利用している。加圧加熱法は、熱源に接続した一対の型の間にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子を充填し、加圧しながら加熱する方法である。加圧加熱は真空、又は酸素を除去しHe、Ar、N<sub>2</sub>等の不活性ガスを満たした(ガス置換)雰囲気中で行うのが好ましい。

【0027】真空又はガス置換加圧加熱処理を行う装置について、図3~図5を参照して説明する。図3に示す加圧加熱装置1は、真空ポンプ7が設けられた真空チャンバー6、その中に配置された成形型2、成形型2内を上下して成形型2内に充填されたリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物3を加圧するパンチ4a、4b、

並びに各パンチ4a、4bを駆動するラム5a、5bを有する。成形型2内には、処理温度を測定するための熱電対(図示せず)が設けられている。またガスポンプ11にはガス導入口及びガスポンプが設けられている。

【0028】各ラム5a、5bは、加圧駆動機構9により駆動されてリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物3を加圧するとともに、給電端子(図示せず)を介して電源8と接続され、パンチ4a、4bを加熱する。制御部10は加圧駆動機構9、電源8、真空ポンプ7及び熱電対10に接続されており、成形型2内の焼結圧力及び焼結温度、真空チャンバー6内の真空度等を制御する。

【0029】図4に示すように、成形型2は環状構造を有し、断面が円形、半円形、長方形等のキャビティ2aを有する。各パンチ4a、4bは成形型2のキャビティ2a内を上下動するように、キャビティ2aより僅かに小さい断面を有する。各パンチ4a、4bはラム5a、5bに固定されている。

【0030】(2) リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の充填

図2に示す通り本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、合成樹脂粒子200(I)及びTF200(II)がリン酸カルシウム粒子100を包囲するように粒子表面で接合した構造となっている。このようなリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を得るには、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子を成形型に充填する段階で、図1に示すように合成樹脂粒子200(I)及び200(II)がリン酸カルシウム粒子100の周囲を取り囲むようにしなければならない。

【0031】リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子を混合した後、成形型2のキャビティ2aに充填する。この時、リン酸カルシウム粒子/合成樹脂粒子の重量比は1/9~8/2が好ましい。重量比が8/2を超えると、リン酸カルシウム粒子の周囲が合成樹脂粒子で満たされず、リン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。一方1/9未満だとリン酸カルシウムの割合が低すぎ、生体適合性が低下するので好ましくない。

【0032】(3) 加圧加熱処理  
リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I-IIの混合物3を、図5に示すように成形型2のキャビティ2aに充填した後、真空チャンバー6を密閉して真空ポンプ7により脱気し、10<sup>-1</sup> Torr程度の真空度に保つ。その後N<sub>2</sub>ガス、He、Ar等の不活性ガスで置換してもよい。この処理で脱酸素(低酸素)状態にすることにより、合成樹脂の酸化分解を防止できる。

【0033】制御部10により加圧駆動機構9が作動して、ラム5a、5bの少なくとも一方が互いに接近する方向に移動し、これらに固定されたパンチ4a、4bはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I-IIの混合物3を加圧する。パンチ4a、4bによる加圧力は0.5~50 MPaとするのが好ましく、1.0~20 MPaとするのがより好ましい。加圧力が0.5 MPaより小さいと合成樹脂粒子同士の接合が

不十分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなる。また50 MPaより大きくしてもそれに見合う形態保持性の向上が得られず、かえってリン酸カルシウム粒子が崩壊する等の問題が生じるだけである。

【0034】次いで、電源8によってパンチ4a、4bを加熱することにより、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I・IIは加圧下で加熱され、図2に示すように合成樹脂粒子I及びIIが粒子表面で接合する。

【0035】リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I・IIの混合物3の加熱は、予め設定した昇温プログラムに従って行うのがよい。その場合、成形型2に設けられた熱電対(図示せず)により混合物3の温度を検出し、熱電対の出力を制御部10に入力する。制御部10は入力した温度データに基づき昇温プログラム通りに昇温させるための信号を作成し、それを電源8に出力する。電源8は制御部10からの命令に従い、適当な電圧をラム5a、5bに供給する。

【0036】加熱温度は130~300°Cであるのが好ましく、150~250°Cであるのがより好ましい。加熱温度が130°C未満だと合成樹脂粒子同士の間が不十分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなる。また加熱温度が300°Cを超えると合成樹脂粒子が粒子形状を保てず、溶解して一体化してしまう場合があるので好ましくない。

【0037】加熱時間(加熱温度に保持する時間)は1~30分間とするのが好ましい。加熱時間が1分より短いと合成樹脂粒子同士の密着が不十分であり、また30分より長くと密着力の向上が生じないので好ましくない。より好ましい加熱時間は3~10分間である。

【0038】加圧加熱処理終了後のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を室温まで放冷し、成形型より取出す。複合体の表面にリン酸カルシウムが十分露出していない場合には、表面を研削してもよい。

【0039】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】実施例1

1200°Cの大気炉で仮焼結した1.500 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒径0.2~0.3 µm、カルシウム/リン比1.57)、1.470 gの架橋アクリル粉体(平均粒径15 µm、ケミスノーHX-1500H、綜研化学(株))、及び300 mgの非架橋アクリル粉体(平均粒径1.5 µm、ケミスノーHP-140、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内12×22 mm)に充填した。

【0041】次に上下から10 MPaの加圧を行い、加熱して240°Cで5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0042】これにより12.0×22.0×6.7 mmのリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて0.2 mm削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシ

ウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は27.5 MPaであった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は21.5 MPaであった。

【0043】実施例2

700°Cの大気炉で仮焼結した2.000 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(平均粒径0.01 µm、カルシウム/リン比1.50)、900 mgの架橋アクリル粉体(平均粒径15 µm、ケミスノーHX-1500H、綜研化学(株))、及び100 mgの非架橋アクリル粉体(平均粒径0.40 µm、ケミスノーHP-1000、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内12×22 mm)に充填した。

【0044】次に上下から10 MPaの加圧を行い、加熱して240°Cで5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0045】これにより12.0×22.0×6.0 mmのリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて0.1 mm削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は22.2 MPaであった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は15.6 MPaであった。

【0046】実施例3

1100°Cの大気炉で仮焼結した200 mgの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒径0.2~0.6 µm、カルシウム/リン比2.0)、900 mgの架橋アクリル粉体(平均粒径1.5 µm、ケミスノーHX-150、綜研化学(株))、及び900 mgの非架橋アクリル粉体(平均粒径1.5 µm、ケミスノーHP-1400、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内12×22 mm)に充填した。

【0047】次に上下から20 MPaの加圧を行い、加熱して150°Cで30分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0048】これにより12.0×22.0×6.5 mmのリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて0.2 mm削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は23.8 MPaであった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は23.5 MPaであった。

【0049】実施例4

1000°Cの大気炉で仮焼結した1.500 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒径1.0~3.0 µm、カルシウム/リン比1.67)、1.497 gの架橋アクリル粉体(平均粒径90 µm、ケミスノーHX-900、綜研化学(株))、及び3 mgの非架橋ア

シリル粉体(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内 $12\times 22\text{mm}$ )に充填した。

【0050】次に上下から5MPaの加圧を行い、加熱して $240^\circ\text{C}$ で10分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0051】これにより $12.0\times 22.0\times 7.3\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて $0.2\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $26.3\text{MPa}$ であった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $18.6\text{MPa}$ であった。

【0052】実施例5  
 $1200^\circ\text{C}$ の大気炉で仮焼結した $2.40\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子(粒度 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 、カルシウム/リン比 $1.67$ )、 $0.48\text{g}$ の架橋アクリル粉体(平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、ケミスノーMR-906、綜研化学(株))、及び $0.12\text{g}$ の非架橋アクリル粉体(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内 $12\times 22\text{mm}$ )に充填した。

【0053】次に上下から1MPaの加圧を行い、加熱して $240^\circ\text{C}$ で20分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0054】これにより、 $12.0\times 22.0\times 5.8\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて $0.1\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $28.2\text{MPa}$ であった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $19.7\text{MPa}$ であった。

#### 【0055】実施例6

$1200^\circ\text{C}$ の大気炉で仮焼結した $1.50\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子(粒度 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 、カルシウム/リン比 $1.67$ )、 $1.20\text{g}$ の架橋アクリル粉体(平均粒径 $90\mu\text{m}$ 、ケミスノーMR-906、綜研化学(株))、及び $0.30\text{g}$ の非架橋アクリル粉体(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内 $12\times 22\text{mm}$ )に充填した。

【0056】次に加圧加熱装置を用いて、上下から $10\text{MPa}$ の加圧を行い、加熱し、 $240^\circ\text{C}$ 、5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0057】これにより、 $12.0\times 22.0\times 6.9\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体表面をフライスを用いて $0.3\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡

及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $59.9\text{MPa}$ であった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $38.5\text{MPa}$ であった。

#### 【0058】比較例1

$1200^\circ\text{C}$ の大気炉で仮焼結した $1.50\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子(粒度 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 、カルシウム/リン比 $1.67$ )、 $1.50\text{g}$ の架橋アクリル粉体(平均粒径 $90\mu\text{m}$ 、ケミスノーMR-906、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成形型(内 $12\times 22\text{mm}$ )に充填した。

【0059】次に加圧加熱装置を用いて、上下から $10\text{MPa}$ の加圧を行い、加熱し、 $240^\circ\text{C}$ 、5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0060】これにより、 $12.0\times 22.0\times 7.1\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体表面をフライスを用いて $0.3\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $55.1\text{MPa}$ であった。しかし、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $2.0\text{MPa}$ 以下であった。

#### 【0061】

【発明の効果】以上の通り、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合した構造となっている。そのため通常の状態では、合成樹脂粒子によってリン酸カルシウム粒子が強固に保持されているが、切削研磨時には、合成樹脂粒子相互の粒子界面及びリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との粒子界面が剥がれる。従って合成樹脂粒子が脱落して、リン酸カルシウム粒子の表面を覆ってしまうといった問題がなく、極めて加工性に優れている。また非架橋性の合成樹脂粒子IIが粒子間の空隙を充填し、バインダーとして機能するので、水分に対する安定性に優れたリン酸カルシウム-合成樹脂複合体とすることができる。

【0062】かかる構造を有する本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、人工歯根や骨格強化等の用途に好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物が成形型に充填された状態(加圧加熱処理前)を示す拡大断面図である。

【図2】リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物を加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を示す拡大断面図である。

【図3】本発明の方法を実施するための真空加圧加熱装置の構成を示す略図図である。

【図4】 図3の真空加圧加熱装置の成形部位を示す分解図である。

【図5】 図4の真空加圧加熱装置の成形型にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物を充填した状態を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1・・・加圧加熱装置

2・・・成形型

2a・・・キャピティ

3・・・リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子 I・IIの

混合物

4a・・・(上)パンチ

4b・・・(下)パンチ

5a, 5b・・・ラム

6・・・真空チャンバー

7・・・真空ポンプ

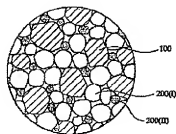
8・・・電源

9・・・加圧駆動機構

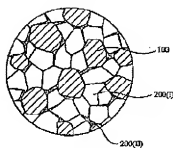
10・・・制御部

11・・・ガスポンプ

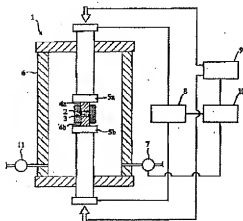
【図1】



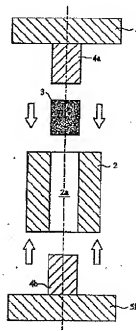
【図2】



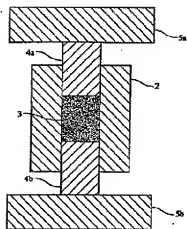
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

T クラム(参考) 4CC59 AA01  
 4CC81 AE03 BA12 BA13 EB08 CA081  
 CF011 CF021 CF031 DA11  
 DB02 EA03 EA12  
 4C089 AA02 AA06 BA03 BA16 BB02  
 CA02 CA04  
 4C097 AA01 BE01 CC01 DD07 DD08  
 EE03 FF20 SC10